

## PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE PLANOGRAFIC PRINTING PLATE

Patent Number: JP2001159819

Publication date: 2001-06-12

Inventor(s): TAKASAKI RYUICHIRO; OKAMOTO HIDEAKI

Applicant(s): MITSUBISHI CHEMICALS CORP

Requested Patent:  JP2001159819

Application Number: JP19990342864 19991202

Priority Number (s):

IPC Classification: G03F7/038; C08F2/44; C08F2/50; C08F4/76; C08F220/06; C08L33/02; C08L101/08;  
G03F7/00; G03F7/029; G03F7/033; G03F7/11

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photopolymerizable composition excellent in sensitivity, developability and printing resistance and a photosensitive planographic printing plate.

**SOLUTION:** The photopolymerizable composition contains (A) an alkali-soluble resin, (B) an ethylenically unsaturated compound and (C) a photopolymerization initiating system. The alkali-soluble resin contains at least a (meth)acrylic acid copolymer having an acid value of <=40 (KOH.mg/g).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-159819

(P2001-159819A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーマード <sup>7</sup> (参考)
G 03 F 7/038	501	G 03 F 7/038	501 2 H 025
C 08 F 2/44		C 08 F 2/44	C 2 H 096
2/50		2/50	4 J 002
4/76		4/76	4 J 011
220/06		220/06	4 J 015

審査請求・未請求 請求項の数 8 O.L. (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-342864	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成11年12月2日(1999.12.2)	(72)発明者	高崎 龍一郎 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	岡本 英明 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	100103997 弁理士 長谷川 曜司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】光重合性組成物及び感光性平版印刷版

(57)【要約】

【課題】感度、現像性、耐刷性の良好な光重合性組成物及び感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)エチレン性不飽和化合物及び(C)光重合開始系を含有する光重合性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも酸価40(KOH·mg/g)以下の(メタ)アクリル酸共重合体を含有することを特徴とする光重合性組成物。

(2) 001-159819 (P2001-1558)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) エチレン性不飽和化合物及び(C) 光重合開始系を含有する光重合性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも酸価40 (KOH·mg/g) 以下の(メタ)アクリル酸共重合体を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】 該(メタ)アクリル酸共重合体の分子量分布Mw/Mnが1.3~3の範囲にある請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 該(メタ)アクリル酸共重合体の重量平均分子量が5000~30000の範囲にある請求項1又は2の何れかに記載の光重合性組成物。

【請求項4】 アルカリ可溶性樹脂として、さらにカルボキシル基と樹脂側鎖に二重結合を有するビニル樹脂を含有する請求項1~3の何れかに記載の光重合性組成物。

【請求項5】 光重合開始系が、400nm以上の光線で活性ラジカルを発生する光重合開始系であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項6】 光重合開始系が、チタノセン類を含有することを特徴とする請求項1~5の何れかに記載の光重合性組成物。

【請求項7】 粗面化及び陽極酸化処理が施されたアルミニウム支持体上に請求項1~6のいずれかに記載の光重合性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版。

【請求項8】 感光層上に酸素遮断層を有する請求項7記載の感光性平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光重合性組成物に関し、特にコンピューター等のデジタル情報を基にレーザーで直接製版が可能な感光性平版印刷版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、画像形成技術の発展に伴い、高感度な感光性材料が求められており、高い感応性を有するフォトポリマーが有望視されている。特に生産性の大幅な効率化の望めるレーザー走査露光への要求は高い。レーザーの光源としてはArレーザー、FD-YAGレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー等が挙げられる。この内でも特に可視光レーザーのArレーザーの488nm光、FD-YAGレーザーの532nm等が有望視されている。このような光重合性感光体においては、高感度であることが非常に重要な性能であり、高感度化に有利なラジカル重合を利用した感光体が数多く研究、開発されている。しかし、感光層の感度は未だ不

そのため、印刷版として最も重要な性能である耐刷力の点で更なる改善が求められている。

## 【0003】

【本発明が解決しようとする課題】レーザー光に対する感度を低下させることなく、耐刷性を向上させた光重合型の感光性組成物を提供することにより、製版処理の迅速化、印刷部数の向上、幅広い印刷条件に対し対応可能とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、バインダーとして用いられるアルカリ可溶性樹脂の樹脂酸価が感度及び耐刷性に影響すること、広範囲に知られている樹脂酸価の中でも特定範囲の樹脂酸価を有する(メタ)アクリル酸樹脂を含有した光重合性組成物が、驚くべき事に著しく耐刷性に優れ、しかも、感度の面でも優れた特性を示すことを見出し本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の要旨は(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)エチレン性不飽和化合物及び(C)光重合開始系を含有する光重合性組成物において、該アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも酸価40 (KOH·mg/g) 以下の(メタ)アクリル酸共重合体を含有することを特徴とする光重合性組成物に存する。他の要旨は、粗面化及び陽極酸化処理が施されたアルミニウム支持体上に上記光重合性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版に存する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。(A)成分のアルカリ可溶性樹脂として必須に含有される酸価40 (KOH·mg/g) 以下の(メタ)アクリル酸共重合体は、(メタ)アクリル酸を必須成分とするビニルモノマー共重合体である。なお、本明細書において、(メタ)アクリルはメタクリル若しくはアクリルを意味する。(メタ)アクリル酸の共重合モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の直換されていてもよいアルキル(メタ)アクリレート類、アリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類以外の(メタ)アクリレート類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、N-ビニルピロリドン等の(メタ)アクリレート以外のビニルモノマー等が挙げられる。共重合モノマーは1種以上組み合わせて用いることも可能である。以上挙げた共重合モノマーで好ましいものは(メタ)アクリレート類であり、中でも、水酸基又

:(3) 001-159819 (P2001-1558)

1～3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。尚、該(メタ)アクリル酸共重合体は、後述する様な、樹脂側鎖に二重結合を持ったものでもよい。

【0006】樹脂酸価の下限は、好ましくは5(KOH・mg/g)以上である。樹脂酸価の制御は(メタ)アクリル酸の共重合比率で行うことが望ましい。(メタ)アクリル酸以外の酸性モノマー、例えば、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等をさらに組み合わせて酸価制御することも可能ではあるが、(メタ)アクリル酸の何れかで酸価制御するのが好ましい。共重合比率は(メタ)アクリル酸が1～10モル%、他の共重合モノマを99～90モル%の範囲とするのが好ましい。

【0007】(メタ)アクリル酸共重合体の好ましい分子量はゲルバーミエーションクロマトグラム(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量M<sub>w</sub>で5000～30000、より好ましくは6000～28000の範囲である。また、好ましい分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; M<sub>n</sub>は数平均分子量)は1.3～3の範囲である。分子量及び分子量分布が上記範囲から外れると、現像性が悪化し、現像速度の低下や地汚れ、感光層のべたつきや重合開始剤の結晶析出等の問題が発生する怖がある。尚、酸価40以下の(メタ)アクリル酸共重合体は2種以上を併用してもよい。

【0008】本発明では上述した酸価40以下の(メタ)アクリル酸共重合体を単独で使用することも可能であるが、所望により他のアルカリ可溶性樹脂を併用することができる。その場合、アルカリ可溶性樹脂全体に対する、酸価40以下の(メタ)アクリル酸共重合体の割合は、20重量%以上、好ましくは30重量%以上である。特に、カルボキシル基と樹脂側鎖に二重結合(以下、側鎖二重結合という)を合わせ有するビニル樹脂の併用は感度並びに密着性改善の点で大いに有用である。具体的には、例えば、カルボキシル基含有ビニル重合体にエポキシ基と不飽和基を併せ有する化合物を反応させた樹脂が挙げられる。カルボキシル基含有ビニル重合体としては、前述した(メタ)アクリル酸共重合体と同様なものが挙げられ、また、エポキシ基と不飽和基を併せ有する化合物としては、例えば、アリルグリジルエーテル、グリジル(メタ)アクリレート、α-エチルグリジル(メタ)アクリレート、グリジルクロトネット、グリジルイソクロトネット、クロトニルグリジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリジルエステル、スマール酸モノアルキルモノグリジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、又は、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。中でも、アリルグリジルエー

しく、さらに、好ましくは3、4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートである。以上挙げたカルボキシル基と側鎖二重結合を併せ有する樹脂の好ましい分子量はM<sub>w</sub>で10000～1000000、好ましくは、20000～500000の範囲である。樹脂酸価は40を超える150以下、好ましくは50～120の範囲である。さらに、側鎖二重結合は主鎖モノマーユニット100に対して1～50、好ましくは5～40ユニット導入されているものが好ましい。酸価5～40の(メタ)アクリル酸共重合体と、カルボキシル基と側鎖二重結合を合わせ有するビニル樹脂を併用する場合の割合は、前者10重量部に対して後者を1～100重量部の範囲、好ましくは、後者を5～90重量部、特に10～50重量部の範囲とするのが好ましい。

【0009】成分(B)のエチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に一個以上、好ましくは二個以上有する化合物であり、かかるエチレン性不飽和化合物の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

【0010】前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ベンタエリスリトールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートグリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートにえたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートにえたイタコン酸エステル、クロネートにえたクロトン酸エステルもしくはマレエートにえたマレイン酸エステル等が挙げられる。

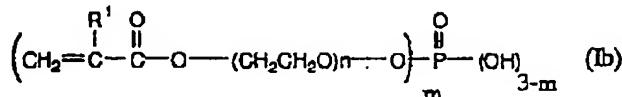
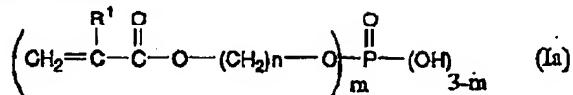
【0011】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

(4) 001-159819 (P2001-1558)

れるエステルとしては必ずしも单一物ではないが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペントエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

【0013】その他、本発明に用いられるエチレン性不飽和化合物の例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルまたはポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン(メタ)アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。これらエチレン性不飽和化合物のうちウレタン(メタ)アクリレート類を含有する事が望ましい。

【0014】上記ウレタン(メタ)アクリレート類の合成に用いられるポリイソシアネート化合物としては、ポリウレタンの原料として公知の種々のポリイソシアネート化合物が使用可能であり、芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート化合物およびそれらの3量体等の誘導体が挙げられる。より



【0017】(一般式(Ia)、(Ib)中、R<sup>1</sup>は夫々水素原子又はメチル基を表し、nは1~25の整数を示し、mは1~3の整数を示す。)

【0018】ここで、nは1~10、特に1~4であるものが特に好ましく、これらの具体例としては、例えば、メタアクリルオキシエチルfosfate、ビスマタアクリルオキシエチルfosfate、メタアクリルオキシエチレングリコールfosfate等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても混合物として用いてもよい。

【0019】本発明の第三の必須成分である(C)光重合開始系について説明する。光重合開始系は、通常ラジカル発生剤と増感剤から構成され、必要により重合加速

好適にはジフェニルメタンジイソシアネート、トリエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネートおよびイソシアヌレート化合物等が挙げられる。

【0015】ポリイソシアネート化合物と反応させる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては複数のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有し、1個のヒドロキシル基を有する化合物である事が好ましい。具体的にはグリシル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との反応生成物、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。更に、本発明に用いられるエチレン性不飽和化合物として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物(以下、「リン酸エステル化合物」と略す)が挙げられるが、該リン酸エステル化合物を含有する場合、耐刷性及び非画線部の抜け性改良の点で特に有用である。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、(メタ)アクリロイル基を有する限り特に限定はされないが、具体的には例えば下記一般式(Ia)、(Ib)で示される化合物が挙げられる。

【0016】

【化1】

る。活性ラジカルを生成するラジカル発生剤としては、例えば、チタノセン類、ヘキサアリールビイミダゾール類、ハログン化炭化水素誘導体、ジアリールヨードニウム塩、有機過酸化物等、光照射でラジカルを発生しうる公知のラジカル発生剤を挙げることができる。この内、特にチタノセン類を含む場合、感度の点で特に好ましい。

【0020】チタノセン類としては、種々のものを用いることができるが、例えば特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている各種チタノセン類から適宜選んで用いることができる。更に具体的には、ジーシクロペントジエニル-Ti-ジークロライド、ジーシクロペントジエニル-Ti-

:(5) 001-159819 (P2001-1558)

イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)-フェニ-1-イル等のジシクロペンタジエニル基を有するチタノセン化合物を挙げることができる。これらは、二種以上を併用して用いても良い。

【0021】ヘキサアリールビイミダゾール類としては、例えば、2, 2'-ビス(ο-クロルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-フルオロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブロムフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ヨードフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロナフチル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブロムフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロル-p-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο, p-ジクロルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, p-ジプロムフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο, p-ジブロムフェニル)ビイミダゾール類等のベンゼン環上にハログン置換基を有するヘキサアリールビイミダゾール類がほしい。

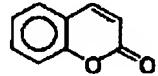
【0022】これらのヘキサアリールビイミダゾール類は、必要に応じ、多種のビイミダゾールと併用して使用することもできる。ビイミダゾール類は例えばBu 1 I. Chem. Soc. Japan. 33, 565 (1960) 及びJ. Org. Chem. 36 [16] 2262 (1971) に開示されている方法により容易に合成することができる。

【0023】次に、光重合開始系の内の増感剤について説明する。本発明における増感剤とは、前述のラジカル発生剤と共に存させることにより、光照射により、ラジカ

00 nm以上の光線の照射に使用した場合に本発明の効果が顕著であり、この点から、増感剤は400 nm以上の長波長の光照射によりラジカル発生剤が効果的に活性ラジカルを発生しうる化合物が好ましい。代表的な増感剤の例としては、例えば、米国特許第3, 479, 185号明細書に開示されているロイコクリスタルバイオレットやロイコマラカイトグリーンの様なトリフェニルメタン系ロイコ色素、エリスロシンやエオシンYのような光還元性染料、米国特許第3, 549, 367号明細書、米国特許第3, 652, 275号明細書等に開示されているミヒラーズケトンやアミノスチリルケトンの様なアミノフェニルケトン類、米国特許第3, 844, 790号明細書に示されるβ-ジケトン類、米国特許第4, 162, 162号明細書に見られるインダノン類、特開昭52-112681号公報に示されるケトクマリン類、特開昭59-56403号公報で開示されているアミノスチレン誘導体やアミノフェニルブタジエン誘導体、米国特許第4, 594, 310号明細書に見られるアミノフェニル複素環類、米国特許第4, 966, 830号明細書に示されるジュロリジン複素環類、特開平5-241338号公報に示されるピロメテン系色素等が挙げられる。この中でも特に、特開平6-301208号公報、特開平8-146605号公報、特開平8-211605号公報、特開平8-129258号公報、特開平8-129259号公報に記載の如きクマリン系色素及び特開平7-5685号公報、特願平10-144242号公報に記載の如きピロメテン系色素が好ましい。尚クマリン系色素は、構造中に下記骨格

【0024】

【化2】



【0025】を有する色素であり、ピロメテン系色素は構造中に下記骨格

【0026】

【化3】

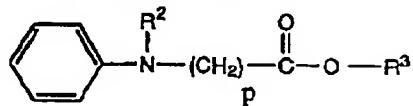


【0027】を有する色素である。

【0028】更に、本発明で用いる光重合開始系は必要に応じて2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、3-メルカブト-1, 2, 4-トリアゾール、N-フェニルグリシン、N, N-ジアルキル安息香酸アルキルエステル等の水素供与性の重合加速剤を加えることによって更に光重合開始能力を高めることができる。このうち特に好ましいのは、2-メルカブトベンゾチア

! (6) 001-159819 (P2001-1558)

4-トリアゾール等のメルカプト基を有する複素環化合物や、N,N-ジアルキル安息香酸アルキルエスカル、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシンの塩、N-フェニルグリシンのカルボン酸をエステル化した化合物等のN-アリール- $\alpha$ -アミノ酸又はその塩及びエス



( II )

【0030】式(II)中、R<sup>2</sup>は水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいアリル基、置換基を有してもよい(メタ)アクリロイルオキシ基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよい芳香族複素環基を示し、ベンゼン環は置換基を有してもよく、pは2~10の整数である。

以上の光重合開始系の内、400 nm以上の中線で活性ラジカルを発生する光重合開始系が、露光源のレーザー波長との関係で好ましい。

【0031】以上、光重合性組成物の必須構成成分について詳述してきたが、それ等の好適な使用比率はエチレン性不飽和化合物100重量部に対して光重合開始系の内、ラジカル発生剤が好ましくは0.1~80重量部、特に好ましいのは0.5~60重量部、増感剤が好ましくは0.01~20重量部、特に好ましいのは0.05~10重量部、重合加速剤が好ましくは0.1~80部、特に好ましいのは0.5~60重量部、またアルカリ可溶性樹脂が、好ましくは10~400重量部、特に好ましくは20~200重量部の範囲である。

【0032】本発明の光重合性組成物は前記の各必須成分の他に、その目的に応じて更に他の物質を含有することができる。例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジーセーブチル-p-クレゾール等の熱重合防止剤；有機又は無機の染顔料からなる着色剤；ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクロルホスフェート等の可塑剤、三級アミンやチオールのような感度特性改善剤、その他色素前駆体等の添加剤も加えることができる。また、本発明の光重合性組成物は、塗布性改良剤として界面活性剤を含有することが出来る。その中でも特に好ましいのはフッ素系界面活性剤である。

【0033】以上述べた添加剤の好ましい添加量は、エチレン性化合物100重量部に対して熱重合防止剤2重量部以下、着色剤20重量部以下、可塑剤40重量部以下、色素前駆体30重量部以下、界面活性剤10重量部以下の範囲である。

【0034】以上述べた光重合性組成物は、適當な溶媒

テル体、更に以下の一般式で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化4】

板、合成樹脂フィルム等画像形成材料分野で使用される種々の支持体が使用できるが、感光性平版印刷版の場合は、支持体として表面を粗面化した後陽極酸化処理したアルミニウム支持体が好適に使用し得る。粗面化の方法としては、一般に公知のブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッティング、化学エッティング、液体ホーニング、サンドブラスト法等の方法及びこれらの組み合わせが挙げられ、好ましくはブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッティング、化学エッティング、液体ホーニングが挙げられる。更に粗面化処理が施されたアルミニウム版は必要に応じて酸またはアルカリ水溶液にてデスマット処理される。こうして得られたアルミニウム版は、通常、陽極酸化処理されるが、特に好ましくは、硫酸を含む電解液で処理する方法が挙げられる。硫酸を含む電解液で陽極酸化する方法は、従来公知の方法、例えば特開昭58-213894号公報に記載の方法等に準じて行われる。具体的には、例えば硫酸5~50重量%、好ましくは15~30%が用いられ、温度は5~50°C程度、好ましくは15~35°Cであり、電流密度1~60 A/dm<sup>2</sup>で5秒~60秒間程度で行なわれる。また、更に必要に応じて珪酸ソーダ処理等の珪酸アルカリや热水による処理、その他カチオン性4級アンモニウム基を有する樹脂やポリビニルホスホン酸等の水性高分子化合物を含有する水溶液への浸漬等による表面処理を行うことができる。

【0035】光重合性組成物の塗布方法としては、ディップコート、コーティングロッド、スピナーコート、スプレーコート、ロールコート等の周知の方法により塗布することが可能である。膜厚は特に限定されないが0.1~10 g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.5~5 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0036】本発明において前述の光重合性感光層上に、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断層を設けるのが望ましい。酸素遮断層の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、セルロース等の水溶性高分子が挙げられる。この内、特に酸素ガスバリア性の高いポリビニルアルコールを含むものが好ましい。

【0037】ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニル

(7) 001-159819 (P2001-1558)

ルの重量平均分子量は0.2万～50万が好ましく、より好ましくは0.4万～10万である。また、ポリビニルアルコールの鹹化度としては70～99mol%であることが好ましく、より好ましくは85～95mol%である。鹹化度が上記範囲より小さい場合、水あるいはアルカリ水への溶解性が劣り除去性が悪くなる傾向にあり、また上記範囲より大きい場合、効果が充分に得られない怖れがある。

【0038】また、重量平均分子量、鹹化度が上記範囲内であり、水あるいはメタノール、エタノール、プロパノール、イソノニルアルコール等のアルコール、テトラヒドロフラン等の水混和性有機溶剤と水との混合物に可溶なポリビニルアルコールの誘導体も使用することが出来る。この様な誘導体の例としては、例えばポリビニルアルコールを部分的にアセタール化したもの、4級アンモニウム塩によりカチオン変性した変成ポリビニルアルコール、或いはスルホン酸ソーダ等によりアニオン変成したもの等が挙げられる。また上記ポリビニルアルコール及びその誘導体を1種又はそれ以上を組み合わせて用いることもできる。

【0039】その他光重合性感光層と酸素遮断層の接着を強固にするためにビロリドン化合物、アクリル系エマルジョン、ジイソシアネート化合物、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシ酢酸等様々な添加物や方法を探って良い。中でも、ビニルビロリドンをその構成単位として含有する化合物は特に有用である。例えば、ポリビニルビロリドンやビニルビロリドン／酢酸ビニルの共重合体などが挙げられる。これら接着性向上をもたらす添加剤は、前記ポリビニルアルコール100重量部に対して0.1～60重量部が好ましく、更に好ましくは1～50重量部である。それより少ないと接着性向上の効果が充分発揮されない傾向にあり、それ以上では感度低下を起こす恐れがある。その他酸素遮断層には、保存性改良のためにコハク酸などの有機酸やEDTA等の有機酸塩等も添加しても良い。

【0040】酸素遮断層には前記以外にもその使用目的に応じて更に他の物質を添加混合することが出来る。例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、その他消泡材、色素、可塑剤、pH調整剤等が挙げられる。以上述べた各種添加剤の好ましい含有量は、酸素遮断層中の10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

【0041】本発明の酸素遮断層の乾燥重量は特に限定されないが $1\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{ g}/\text{m}^2$ 以下が好ましい。より好ましくは $1.5\sim7\text{ g}/\text{m}^2$ である。 $1\text{ g}/\text{m}^2$ 未満では光重合性感光材料の感度が低くなる傾向があり、一方 $10\text{ g}/\text{m}^2$ を越えると現像性が悪くなる傾

塗布乾燥して設けられる。塗布方法は、ディップコート、コーティングロッド、スピナーコート、スプレーコート、ロールコート、ダイコート等の周知の方法により塗布することが可能である。

【0042】本発明の光重合性組成物を露光する光源としては、特に限定されないが、好ましくは波長 $400\text{ nm}$ 以上に出力をもつものであり、例えば、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、FD-YAGレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー等のレーザー光が挙げられる。好ましくは $400\sim700\text{ nm}$ の波長のレーザーが特に好適に使用し得る。この中でも特に、アルゴンイオンレーザーによる $488\text{ nm}$ の光及びFD-YAGレーザーによる $532\text{ nm}$ の光が好ましい。レーザー露光のエネルギーは、レーザー光源の種類により異なるが、 $1\mu\text{J}/\text{cm}^2\sim1\text{ J}/\text{cm}^2$ 、特に好ましい態様である $400\sim700\text{ nm}$ の波長では、 $10\mu\text{J}/\text{cm}^2\sim1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度である。

【0043】本発明の光重合性組成物は、かかるレーザー露光機にて露光を行った後、界面活性剤とアルカリを含有する水溶液を用いて現像すれば、露光部分が硬化したネガ型の画像を支持体上に形成することができる。現像液には、更に有機溶剤、緩衝剤、染料または顔料を含有することができる。適当なアルカリ剤としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等の無機アルカリ剤、及びトリメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン類などの有機アミン化合物などが挙げられ、これらは単独もしくは組み合わせて使用できる。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能である。アルカリ現像液のpHは通常9～14である。また、有機溶剤としては例えば、イソアプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等を必要により含有させることが可能である。

【0044】現像方法としては特に限定されないが、現

:(8) 001-159819 (P2001-1558)

スプレー状に吹き付けて非画線部を除く方法などが挙げられる。現像時間は、上記現像方法に応じて未露光部が十分に除去できる時間を選定すればよく5秒～10分の範囲から適宜選ばれる。現像後は、特に印刷版に置いて必要に応じてアラビアガムなどの親水化処理などを適宜行っても良い。また、必要に応じて現像前に予め酸素洗浄槽を水洗しても良い。

【0045】さらに、本発明においては上記現像処理後に全面露光を行なってもよい。全面露光の光源としては、特に限定されはしないが、例えば高圧水銀灯、超高压水銀灯、低圧水銀灯などを挙げることができる。現像処理後に、さらに、全面露光を施すことにより飛躍的に耐刷性の向上を図ることができるので、このような後処理は好ましいものである。

## 【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

## &lt;アルカリ可溶性樹脂の合成&gt;

## 合成例-1

表-1

メチルメタクリレート38.3g、メタクリル酸1.7g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)160g、アゾイソブチロニトリル(AIBN)0.8gを200ml4口フラスコに仕込んだ。窒素フローのもとオイルバスにて内温を80°Cまで昇温させて、よく攪拌しながら8時間させた。反応液を水中に再沈殿させ、真空乾燥機にてよく乾燥した後、得られた樹脂の酸価を水酸化カリウムによる中和滴定により、分子量、分子量分布をGPCにて測定した。下記にその測定データを示す。

樹脂酸価 28 (KOH·mg/g)

重量平均分子量 Mw=15000

数平均分子量 Mn=7500

分子量分布 Mw/Mn=2.0

## 【0047】合成例-2～10

反応させるモノマーの種類、比率を変え、合成例-1と同様にラジカル重合で樹脂合成を行った。諸物性に関しては表-1に纏めて示す。

## 【0048】

【表1】

合成例	組成 <sup>#1</sup>	樹脂酸価 (KOH·mg/g)	Mw	Mn	Mw/Mn
1	MMA/MAA=97/3	1.7	13800	8400	1.6
2	MMA/MAA=96/4	2.2	24800	14800	1.7
3	MMA/MAA=95/5	2.8	15600	9000	1.7
4	MMA/MAA=94/6	3.4	15100	8600	1.7
5	MMA/EA/MAA=86/10/4	2.2	14800	7300	2.0
6	MMA/EA/MAA=85/10/5	2.8	14500	7200	2.0
7	MMA/MAA=98/2	1.1	14000	8800	1.6
8	MMA/MAA=80/20	1.15	23900	14800	1.7
9	BzMA/AA=70/30	1.16	87500	25000	3.5

(9) 001-159819 (P2001-1558)

## AA: アクリル酸

【0049】合成例-10（側鎖二重結合及びカルボキシル基を有する樹脂）

メチルメタクリレート/メタアクリル酸=80/20m  
o 1% (仕込み比) の共重合体 ( $M_w = 50000$ 、  
 $M_n = 25000$ ) を 39.0 重量部、3.4-エポキシシクロヘキシリルメチルアクリレート 7.3 重量部、p-メトキシフェノール 0.04 重量部、テトラブチルアンモニウムクロライド 0.20 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 87.0 重量部を反応容器中に加え、110°C、24時間空気中で攪拌反応させた。反応液を室温まで冷却後、水に再沈殿、真空乾燥機にてよく乾燥させた。

樹脂酸価 53 (KOH · mg/g)

重量平均分子量  $M_w = 70000$ 数平均分子量  $M_n = 28000$ 分子量分布  $M_w/M_n = 2.5$ 

## 〔光重合性組成物塗布液〕

アルカリ可溶性樹脂 (表-2 参照)

45 重量部

エチレン性不飽和化合物

1. 下記Aのメタクリロイルオキシエチルfosfateとビス(メタクリロイルオキシエチルfosfate)との混合物 11 重量部
2. 下記Bのヘキサメチレンビス(トリス(アクリロイルオキシメチル)エチルウレタン 22 重量部
3. 下記Cの2,2-ビス(4-アクリロイルオキシジエチレンオキシフェニル)プロパン 22 重量部

光開始剤

I ) ラジカル発生剤  
ジシクロペンタジエニルチタニウム (2,6-ジフルオロー-3-(1-ピロリル)フェニル) 5 重量部

## II) 増感剤

1. 下記Dのピロメテン色素 0.5 重量部
2. 下記Eのピロメテン色素 0.5 重量部

## III) 加速剤

1. 2-メルカプトベンゾチアゾール 5 重量部
2. N-フェニルグリシンベンジルエステル 5 重量部

その他の成分

顔料 (P. B. 15:6)	4 重量部
エマルゲン 104P (花王社(株)製)	2 重量部
S-381 (旭硝子(株)製 フッ素系界面活性剤)	0.3 重量部
Disperbyk 161 (ビックケミー社製分散剤)	2 重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	600 重量部
シクロヘキサン	545 重量部

【0053】

【化5】

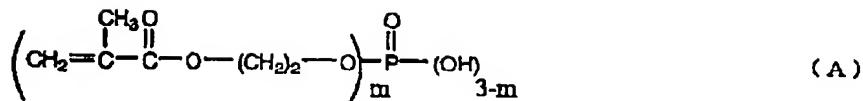
【0050】<アルミニウム支持体の製造>アルミニウム板を3%水酸化ナトリウムにて脱脂し、これを11.5g/1塩酸浴中で25°C、80A/dm<sup>2</sup>の電流密度で11秒電解エッチングし、水洗後30%硫酸浴中で30°C、11.5A/dm<sup>2</sup>の条件で15秒間陽極酸化し、水洗、乾燥して平板印刷版用アルミニウム板(以下「支持体-1」と略す。)を得た。

【0051】実施例1~9、比較例1~3

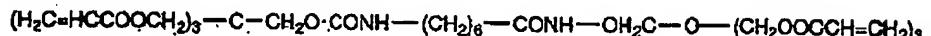
上記支持体-1上に、下記の光重合性組成物塗布液をバーコーターを用いて乾燥膜厚2g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥した。更にこの上に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合水溶液(重量比でポリビニルアルコール:ポリビニルピロリドン=7:3溶液)をバーコーターを用いて乾燥膜厚3g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥し感光性平板印刷版を作製した。

【0052】

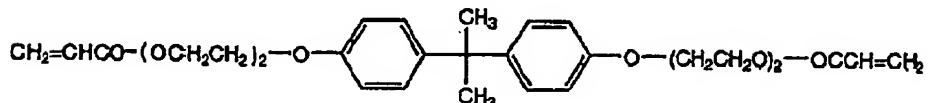
(10) 01-159819 (P2001-1558)



(m = 1 のもの : m = 2 のもの = 1 : 1 の混合物)

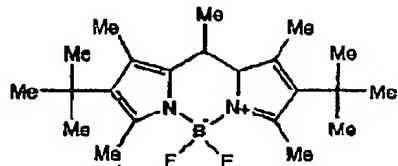


(B)

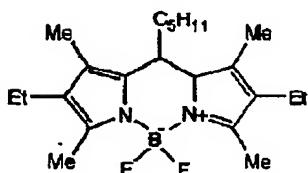


【0054】

【化6】



(D)



(E)

【0055】各感光性平版印刷版につき、下記の評価を行った。結果を表-2に示す。

### 1. 感度

得られた感光性平版印刷版上にコニカ社製15段ステップタブレットを載せFD-YAGレーザー露光機（製品名：Platejet, Cymbolic Sciences社製）で、2000 dpi、6.8mWの条件（版面露光量120 μJ/cm<sup>2</sup>）で100%画像を露光した後、Aケイ酸カリウムを3重量%、ペレックスNBL（花王（株）製）5重量%を含む水溶液中に、25°Cで60秒浸漬することにより現像を行った。次に、このサンプルを耐刷性の間接指標として、摩擦試験器（スガ試験器：型番FR-2）を用いて摩耗試験を行った。摩耗試験の条件は、直接版面と擦れる部分には印刷用糸紗（DIC製）を使用し、150 g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて、100往復運動させた。更に摩耗試験中に2mlの湿し水（商品名OC-RANGE：MC I社製）の10倍水溶液を版面上に滴下した。100往復運動後に膜のヤラレを観察した。全く変化しないものを○、一部変化しているものを△、殆ど全て剥がれてしまっているものを×とした。

### 2. 現像性

上記の評価において非画線部となる未露光部分が溶解する速度をもって現像性の良否を判断した。

A（優良）；30秒以内に溶解した

### 3. 耐刷性

FDYAGレーザー露光機（製品名：Platejet, Cymbolic Sciences社製）で、2000 dpi、6.8mWの条件（版面露光量120 μJ/cm<sup>2</sup>）で100%画像を露光した後、Aケイ酸カリウムを3重量%、ペレックスNBL（花王（株）製）5重量%を含む水溶液中に、25°Cで60秒浸漬することにより現像を行った。次に、このサンプルを耐刷性の間接指標として、摩擦試験器（スガ試験器：型番FR-2）を用いて摩耗試験を行った。摩耗試験の条件は、直接版面と擦れる部分には印刷用糸紗（DIC製）を使用し、150 g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて、100往復運動させた。更に摩耗試験中に2mlの湿し水（商品名OC-RANGE：MC I社製）の10倍水溶液を版面上に滴下した。100往復運動後に膜のヤラレを観察した。全く変化しないものを○、一部変化しているものを△、殆ど全て剥がれてしまっているものを×とした。

【0056】

(単1) )01-159819 (P2001-1558

表-2

実施例	アルカリ可溶性樹脂	感度	現像性	耐刷性
実施例-1	合成例-1 (45重量部)	5段	B	○
実施例-2	合成例-2 (45重量部)	4段	A	○
実施例-3	合成例-3 (45重量部)	3段	A	○
実施例-4	合成例-4 (45重量部)	3段	A	○
実施例-5	合成例-5 (45重量部)	3段	A	○
実施例-6	合成例-6 (45重量部)	3段	A	○
実施例-7	合成例-3 (15重量部)、合成例-8 (30重量部)	7段	A	○
実施例-8	合成例-5 (15重量部)、合成例-8 (30重量部)	7段	A	○
実施例-9	合成例-7 (15重量部)、合成例-8 (30重量部)	7段	A	○
比較例-1	合成例-8 (45重量部)	1段	A	×
比較例-2	合成例-9 (45重量部)	1段	A	×
比較例-3	合成例-10 (45重量部)	7段	A	×

## 【0057】

【発明の効果】本発明によれば、レーザー走査露光によって得られる画像に充分な耐刷性を与えることができ、

印刷部数の増大、印刷許容条件の拡大に対応することができる。また、良好な感度、現像性も示すことから、短時間処理で良好な画質を得ることができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-73-ト <sup>*</sup> (参考)
C 08 L 33/02		C 08 L 33/02	4 J 100
101/08		101/08	
G 03 F 7/00	5 0 3	G 03 F 7/00	5 0 3
7/029		7/029	
7/033		7/033	
7/11	5 0 1	7/11	5 0 1

(12) 01-159819 (P2001-1558)

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA12 AA14 AB03  
AC08 AD01 BC13 BC31 CA39  
CB14 CB42 CB43 CB51 CB55  
CB56 DA04 DA36 FA10 FA17  
2H096 AA06 BA05 BA06 CA03 EA04  
GA08  
4J002 AA06X BG01W EA047 EH077  
EH107 EL037 EZ006 FD156  
GP03  
4J011 PA69 QA08 QA13 QA14 QA19  
QA22 QA23 QA24 QA25 QA26  
RA03 SA86  
4J015 DA07  
4J100 AB02Q AB03Q AC03Q AC04Q  
AG04Q AJ02P AL03Q AL04Q  
AL08Q AL75Q AM02Q AM15Q  
AQ08Q AS02Q BA03Q BC43Q  
CA04 DA01 DA29 DA61 JA37

RECEIVED  
CENTRAL FAX CENTER  
SEPT 9 2003

OFFICIAL